

Docket No.: M1071.1882/P1882  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Hiroyasu Konaka, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: DIELECTRIC CERAMIC AND  
MONOLITHIC CERAMIC CAPACITOR  
INCLUDING SAME

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

MS Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

| Country | Application No. | Date            |
|---------|-----------------|-----------------|
| Japan   | 2003-002157     | January 8, 2003 |

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: December 17, 2003

Respectfully submitted,

By Edward A. Meilman

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas, 41st Floor  
New York, New York 10036-2714  
(212) 835-1400  
Attorney for Applicant

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月 8日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-002157  
Application Number:

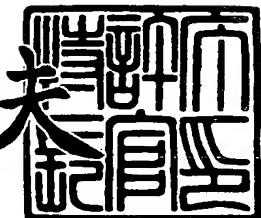
[ST. 10/C] : [JP2003-002157]

出願人 株式会社村田製作所  
Applicant(s):

2003年 9月 10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 102103

【提出日】 平成15年 1月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12

H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 小中 宏泰

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 小林 章三

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 佐野 晴信

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【代理人】

【識別番号】 100085143

【弁理士】

【氏名又は名称】 小柴 雅昭

【電話番号】 06-6779-1498

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 040970**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 誘電体セラミックおよび積層セラミックコンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ba、 Ca および Ti を含み、かつ一般式  $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト構造を有する、主成分を含み、

添加成分として、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu および Y のうちの少なくとも 1 種である。) および M (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg および V のうちの少なくとも 1 種である。) を含み、さらに、

焼結助剤を含み、

結晶粒子は Ca を含有し、結晶粒子内の平均 Ca 濃度の、結晶粒子間のばらつきが、CV 値で表わして 5 % 以上である、誘電体セラミック。

【請求項2】 Ba、 Ca および Ti を含み、かつ一般式  $ABO_3$  で表わされるペロブスカイト構造を有する、主成分を含み、

添加成分として、R (Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu および Y のうちの少なくとも 1 種である。) および M (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、Mg および V のうちの少なくとも 1 種である。) を含み、さらに、

焼結助剤を含み、

結晶粒子は Ca を含有し、結晶粒子内の Ca 濃度のばらつきが CV 値で表わして 5 % 以上である結晶粒子数の比率が、10 % 以上である、誘電体セラミック。

【請求項3】 Ca 量は、 $ABO_3$  100 モルに対して、20 モル以下である、請求項1 または 2 に記載の誘電体セラミック。

【請求項4】 結晶粒子の平均粒子径が  $1.0 \mu m$  以下である、請求項1ないし3 のいずれかに記載の誘電体セラミック。

【請求項5】 積層された複数の誘電体セラミック層および複数の前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、前記内部電極の特定のものに電気的に接続されるように前記積層体の外表面上に形成される外部電極とを備える、積層セ

ラミックコンデンサであって、

前記誘電体セラミック層が、請求項1ないし4のいずれかに記載の誘電体セラミックからなる、積層セラミックコンデンサ。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

この発明は、誘電体セラミックおよびこの誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサに関するもので、特に、積層セラミックコンデンサにおける誘電体セラミック層の薄層化を有利に図り得るようにするための改良に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

積層セラミックコンデンサは、以下のようにして製造されるのが一般的である。

#### 【0003】

まず、その表面に、所望のパターンをもって内部電極となる導電材料を付与した、誘電体セラミック原料粉末を含むセラミックグリーンシートが用意される。誘電体セラミックとしては、たとえば、 $BaTiO_3$  のようなペロブスカイト構造を有するものを主成分として含むものが用いられる。

#### 【0004】

次に、上述した導電材料を付与したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、熱圧着され、それによって一体化された生の積層体が作製される。

#### 【0005】

次に、この生の積層体は焼成され、それによって、焼結後の積層体が得られる。この積層体の内部には、上述した導電材料をもって構成された内部電極が形成されている。

#### 【0006】

次いで、積層体の外表面上に、内部電極の特定のものに電気的に接続されるよ

うに、外部電極が形成される。外部電極は、たとえば、導電性金属粉末およびガラスフリットを含む導電性ペーストを積層体の外表面上に付与し、焼き付けることによって形成される。

#### 【0007】

このようにして、積層コンデンサが完成される。

#### 【0008】

上述した内部電極のための導電材料として、近年、積層セラミックコンデンサの製造コストをできるだけ低くするため、たとえばニッケルまたは銅のような比較的安価な卑金属を用いることが多くなってきている。しかしながら、卑金属をもって内部電極を形成した積層セラミックコンデンサを製造しようとする場合、焼成時における卑金属の酸化を防止するため、中性または還元性雰囲気中での焼成を適用しなければならず、そのため、積層セラミックコンデンサにおいて用いられる誘電体セラミックは、耐還元性を有していなければならない。

#### 【0009】

上述のような耐還元性を有する誘電体セラミックとして、たとえば、特開平5-9066号公報（特許文献1）、特開平5-9067号公報（特許文献2）および特開平5-9068号公報（特許文献3）においては、BaTiO<sub>3</sub>-希土類酸化物-C<sub>o</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の組成が提案されている。

#### 【0010】

また、特開平6-5460号公報（特許文献4）および特開平9-270366号公報（特許文献5）では、高い誘電率を示し、誘電率の温度変化が小さく、高温負荷寿命の長い誘電体セラミックが提案されている。

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特開平5-9066号公報

##### 【特許文献2】

特開平5-9067号公報

##### 【特許文献3】

特開平5-9068号公報

**【特許文献4】**

特開平6-5460号公報

**【特許文献5】**

特開平9-270366号公報

**【0012】****【発明が解決しようとする課題】**

近年のエレクトロニクス技術の発展に伴い、電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサについても、小型化かつ大容量化の傾向が顕著になってきている。

**【0013】**

また、静電容量の温度安定性を有することも、積層セラミックコンデンサに求められている。特に、車載用途などでは、130℃を超えるまで温度が上がることが予想されるため、容量温度特性が、EIA規格のX8R特性（-55～150℃の温度範囲で容量変化率が±15%以内）を満足することが要求される。

**【0014】**

しかしながら、前述した特許文献1ないし5に記載される誘電体セラミックは、EIA規格のX7R特性（-55～125℃の温度範囲での容量変化率が15%以内）については満足するものの、EIA規格のX8R特性を必ずしも満足し得るものではない。

**【0015】**

また、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に対応するために、誘電体セラミック層を薄層化した場合、定格電圧を薄層化する前と同じであると、誘電体セラミック層の1層あたりに印加される電界強度が大きくなるため、室温または高温での絶縁抵抗が低くなってしまうことなどの点で、信頼性が著しく低下してしまう。そのため、従来の誘電体セラミックを用いる場合には、誘電体セラミック層を薄層化するにあたって、定格電圧を下げる必要がある。

**【0016】**

そこで、誘電体セラミック層を薄層化しながらも、定格電圧を下げる必要がなく、また、高い電界強度下での絶縁抵抗が高く、信頼性に優れた、積層セラミック

クコンデンサの実現が望まれるところである。

### 【0017】

また、積層セラミックコンデンサは、通常、直流電圧を印加した状態で使用される。この場合において、積層セラミックコンデンサの静電容量が直流電圧によって変化することが知られている。そして、積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化に伴う誘電体セラミック層の薄層化の結果、誘電体セラミック層の1層あたりの直流電界強度がより高くなると、静電容量の直流電圧依存性がより大きくなるという問題がある。

### 【0018】

のことから、直流電圧が印加された状態での静電容量の変化が小さい、積層セラミックコンデンサが望まれるところである。

### 【0019】

したがって、この発明の目的は、これをもって積層セラミックコンデンサの誘電体セラミック層を構成したとき、誘電体セラミック層を薄層化しても、誘電率の温度変化および直流電圧依存性が小さく、絶縁抵抗と静電容量との積（C R 積）が高く、高温かつ高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長く、内部電極において卑金属を用いることができる、誘電体セラミックを提供しようとすることがある。

### 【0020】

この発明の他の目的は、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサを提供しようとすることがある。

### 【0021】

#### 【課題を解決するための手段】

この発明に係る誘電体セラミックは、Ba、CaおよびTiを含み、かつ一般式 $\text{ABO}_3$ で表わされるペロブスカイト構造を有する、主成分を含み、添加成分として、R（Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。）およびM（Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、MgおよびVのうちの少なくとも1種である。）を含み、さらに、焼結助剤を含んでいる。

**【0022】**

このような誘電体セラミックにおいて、前述した技術的課題を解決するため、この発明の第1の局面では、結晶粒子はCaを含有し、結晶粒子内の平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつきが、CV値で表わして5%以上であることを特徴としている。

**【0023】**

他方、この発明の第2の局面では、前述した技術的課題を解決するため、結晶粒子はCaを含有し、結晶粒子内のCa濃度のばらつきがCV値で表わして5%以上である結晶粒子数の比率が、10%以上であることを特徴としている。

**【0024】**

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、Ca量は、 $ABO_3$  100モルに対して、20モル以下であることが好ましい。

**【0025】**

また、結晶粒子の平均粒子径は1.0  $\mu m$ 以下であることが好ましい。

**【0026】**

この発明は、さらに、上述のような誘電体セラミックを用いて構成される積層セラミックコンデンサにも向けられる。

**【0027】**

この発明に係る積層セラミックコンデンサは、積層された複数の誘電体セラミック層および複数の誘電体セラミック層間の特定の界面に沿いかつ積層方向に重なり合った状態で形成された複数の内部電極を含む、積層体と、内部電極の特定のものに電気的に接続されるように積層体の外表面上に形成される外部電極とを備えるもので、誘電体セラミック層が、上述のような誘電体セラミックからなることを特徴としている。

**【0028】**

上述の積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極が卑金属を含む場合や、外部電極が卑金属を含む場合において、この発明が特に有利に適用される。

**【0029】****【発明の実施の形態】**

図1は、この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ21を図解的に示す断面図である。

#### 【0030】

積層セラミックコンデンサ21は、積層体22を備えている。積層体22は、積層される複数の誘電体セラミック層23と、複数の誘電体セラミック層23の間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部電極24および25をもって構成される。内部電極24および25は、積層体22の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体22の一方の端面26にまで引き出される内部電極24と他方の端面27にまで引き出される内部電極25とが、積層体22の内部において交互に配置されている。

#### 【0031】

積層体22の外表面上であって、端面26および27上には、導電性ペーストを塗布し、次いで焼き付けることによって、外部電極28および29がそれぞれ形成される。また、外部電極28および29上には、必要に応じて、第1のめっき層30および31がそれぞれ形成され、さらにその上には、第2のめっき層32および33がそれぞれ形成される。

#### 【0032】

このようにして、積層セラミックコンデンサ21において、複数の内部電極24および25は、積層体22の積層方向に互いに重なり合った状態で形成され、それによって、隣り合う内部電極24および25間で静電容量を形成する。また、内部電極24と外部電極28とが電気的に接続されるとともに、内部電極25と外部電極29とが電気的に接続され、それによって、これら外部電極28および29を介して、上述の静電容量が取り出される。

#### 【0033】

誘電体セラミック層23は、この発明の特徴となる、次のような誘電体セラミックから構成される。

#### 【0034】

すなわち、Ba、CaおよびTiを含み、かつ一般式 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト構造を有する、主成分を含み、添加成分として、R（Rは、La、

Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびYのうちの少なくとも1種である。) およびM (Mは、Mn、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、MgおよびVのうちの少なくとも1種である。) を含み、さらに、焼結助剤を含む、誘電体セラミックから誘電体セラミック層23が構成される。

#### 【0035】

上述した添加成分であるRおよびMには、誘電体セラミックのCR積や高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命を向上させる効果がある。これらRおよびMの添加量については、特に限定されるものではないが、高温負荷寿命の延長という観点からは、主成分である $ABO_3$  100モルに対して、0.1モル以上であることが好ましく、高誘電率とするためには、 $ABO_3$  100モルに対して、10モル以下であることが好ましい。これらRおよびMの各々の種類の変更や添加量の変更といった手段を組み合わせることによって、高誘電率化したり、絶縁抵抗を高くしたり、高温負荷寿命を延長するなど、市場要求に応じた特性制御が可能になる。なお、RおよびM成分については、特性制御を行なう上で、 $ABO_3$ 成分に固溶してもよい。

#### 【0036】

また、誘電体セラミックに含まれる焼結助剤によって、誘電体セラミックの焼結温度を低温化させたり、CR積や高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命をより向上させることが可能になる。焼結助剤としては、たとえば、 $SiO_2$ 、 $Li_2O$ および $B_2O_3$  (酸化ホウ素) から選ばれた少なくとも1種を主成分とするものが有利に用いられる。

#### 【0037】

また、誘電体セラミックを構成する結晶粒子の平均粒子径は、図1に示した誘電体セラミック層23の薄層化に対して、より適切に対応するには、1.0  $\mu m$ 以下であることが好ましい。このような平均粒子径を有する誘電体セラミックを用いた場合、誘電体セラミック層23は、厚み1  $\mu m$ 前後にまで問題なく薄層化することができる。

#### 【0038】

この誘電体セラミックは、さらに、次のような特徴を有している。

#### 【0039】

すなわち、この誘電体セラミックにおいて、結晶粒子はCaを含有し、結晶粒子内の平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつきが、CV値で表わして5%以上であることを特徴としている。

#### 【0040】

このような結晶粒子内の平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつきは、次のようにして求めることができる。たとえば、無作為に10個以上の結晶粒子を選択し、Ca濃度を、それぞれ、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光法(EDX)によって、各結晶粒子内の複数の分析点において測定する。その測定結果から、各結晶粒子内の平均Ca濃度を求める。そして、この平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつき、すなわちCV値[%]を、 $CV\text{ 値} = (\text{標準偏差}/\text{平均値}) \times 100$ の式に基づいて算出することによって求めることができる。

#### 【0041】

上述のように、誘電体セラミックが、平均Ca濃度の互いに異なる結晶粒子からなることから、広い温度範囲で安定した誘電率を示し、EIA規格のX8R特性を満足するようになる。誘電体セラミックが、Caを含まない結晶粒子やCa濃度の互いに同じ結晶粒子からなる場合には、特定の温度でキュリーポイントを持つ成分が多くなってしまうため、X8R特性を満足することが困難になる。

#### 【0042】

この発明に係る誘電体セラミックは、他の局面では、結晶粒子はCaを含有し、結晶粒子内のCa濃度のばらつきがCV値で表わして5%以上である結晶粒子数の比率が、10%以上であることを特徴としている。

#### 【0043】

上述のように、結晶粒子内のCa濃度のばらつきがCV値で表わして5%以上である結晶粒子数の比率が、10%以上であるとしたのは、これが10%より少ない場合には、特定の温度でキュリーポイントを持つ成分が多くなってしまうことにより、X8R特性を満足することが困難になるためである。

#### 【0044】

Ca成分は、キュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、誘電率の温度変化を安定化させる効果とを示すとともに、誘電率の直流電圧依存性やCR積を改善する効果を示す。ただし、Ca量が多すぎると、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が短くなってしまう。これらの観点から、Ca量は、 $ABO_3$  100モルに対して、20モル以下であることが好ましい。

#### 【0045】

結晶粒界には、主成分である $ABO_3$ 成分以外に、添加成分であるR成分および／もしくはM成分ならびに／または焼結助剤などが存在していてもよい。

#### 【0046】

なお、本件明細書において、「結晶粒界」とは、2つの結晶粒子により形成される領域を指す場合と、3つ以上の結晶粒子により形成される領域（いわゆる三重点）を指す場合とがある。より具体的には、セラミックの断面において、結晶学的に結晶粒子間に明らかな層が観察された場合、これが結晶粒界となる。

#### 【0047】

次に、誘電体セラミックないしは図1に示した積層セラミックコンデンサ21の製造方法について説明する。

#### 【0048】

まず、誘電体セラミック層23を構成する誘電体セラミックの原料粉末が用意される。この原料粉末は、以下のようにして作製されることが好ましい。

#### 【0049】

すなわち、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を用意し、これらを所定量ずつ混合し、大気中において仮焼することによって、 $ABO_3$ を合成し、これを粉碎して $ABO_3$ 粉末を得る。このようにして得られる $ABO_3$ 粉末として、Ca量の互いに異なるものを複数種類作製する。

#### 【0050】

次に、これら複数種類の $ABO_3$ 粉末に対して、Rを含有する化合物、Mを含有する化合物および焼結助剤を加え、必要に応じて、Baを含む化合物および／またはCaを含む化合物を加え、これらを混合して得られた粉末を、誘電体セラミック原料粉末として用いる。

**【0051】**

このようにして原料粉末を作製すれば、前述したような結晶粒子内の平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつきが5%以上であるといった条件を満足する誘電体セラミックを得ることが容易である。

**【0052】**

また、前述したような結晶粒子内のCa濃度のばらつきが5%以上である結晶粒子数の比率が10%以上であるといった条件を満足する誘電体セラミックを容易に得るためにには、たとえば、次のような方法が採用される。

**【0053】**

すなわち、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>の各粉末を用意し、これを所定量ずつ混合し、大気中において仮焼することによって、ABO<sub>3</sub>を合成し、これを粉碎することによって、ABO<sub>3</sub>粉末を得る。

**【0054】**

次に、上記ABO<sub>3</sub>粉末に、たとえばCaを含む化合物の粉末を加えた後、この混合粉末を、再び、大気中において仮焼することによって、変性ABO<sub>3</sub>を合成し、これを粉碎して変性ABO<sub>3</sub>粉末を得る。

**【0055】**

次に、上記変性ABO<sub>3</sub>粉末に対して、Rを含有する化合物、Mを含有する化合物および焼結助剤を加え、必要に応じて、Baを含む化合物および／またはCaを含む化合物を加え、これらを混合して得られた粉末を、誘電体セラミック原料粉末として用いる。

**【0056】**

なお、誘電体セラミックを得るために、原料粉末の作製方法として、他の方法が採用されてもよい。

**【0057】**

次に、上述のようにして得られた誘電体セラミックのための原料粉末に、有機バインダおよび溶剤を添加し、混合することによって、スラリーが作製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層23となるセラミックグリーンシートが成形される。

### 【0058】

次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極24または25となるべき導電性ペースト膜がたとえばスクリーン印刷によって形成される。この導電性ペースト膜は、ニッケル、ニッケル合金、銅または銅合金のような卑金属を導電成分として含んでいる。なお、内部電極24および25は、スクリーン印刷法のような印刷法によるほか、たとえば、蒸着法、めっき法などによって形成されてもよい。

### 【0059】

次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成した複数のセラミックグリーンシートが積層されるとともに、これらセラミックグリーンシートを挟むように、導電性ペースト膜が形成されないセラミックグリーンシートが積層され、圧着された後、必要に応じてカットされることによって、積層体22となるべき生の積層体が得られる。この生の積層体において、導電性ペースト膜は、その端縁をいずれかの端面に露出させている。

### 【0060】

次いで、生の積層体は、還元性雰囲気中において焼成される。これによって、図1に示すような焼結後の積層体22が得られ、積層体22において、前述のセラミックグリーンシートが誘電体セラミック層23を構成し、導電性ペースト膜が内部電極24または25を構成する。

### 【0061】

次いで、内部電極24および25の露出した各端縁にそれぞれ電気的に接続されるように、積層体22の端面6および27上に、それぞれ、外部電極28および29が形成される。

### 【0062】

外部電極28および29の材料としては、内部電極24および25と同じ材料を用いることができるが、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金なども使用可能であり、また、これらの金属粉末に、 $B_2O_3 - SiO_2 - BaO$ 系ガラス、 $B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO$ 系ガラスなどからなるガラスフリットを添加したものも使用可能である。積層セラミックコンデンサ21の用途、使用場所

などを考慮に入れて適当な材料が選択される。

#### 【0063】

また、外部電極28および29は、通常、上述のような導電性金属の粉末を含むペーストを、焼成後の積層体22の外表面上に塗布し、焼き付けることによって形成されるが、焼成前の生の積層体の外表面上に塗布し、積層体22を得るための焼成と同時に焼き付けることによって形成されてもよい。

#### 【0064】

その後、外部電極28および29上に、ニッケル、銅などのめっきを施し、第1のめっき層30および31を形成する。そして、この第1のめっき層30および31上に、半田、錫などのめっきを施し、第2のめっき層32および33を形成する。なお、外部電極28および29上に、このようなめっき層30～33のような導体層を形成することは、積層セラミックコンデンサ21の用途によっては省略されることもある。

#### 【0065】

以上のようにして、積層セラミックコンデンサ21が完成される。

#### 【0066】

なお、誘電体セラミックの原料粉末の作製や、積層セラミックコンデンサ21のその他の製造工程のいずれかの段階において、Al、Sr、Zr、Fe、Hf、Na等が不純物として混入する可能性があるが、これら不純物の混入は、積層セラミックコンデンサ21の電気的特性上、問題となることはない。

#### 【0067】

また、積層セラミックコンデンサ21の製造工程のいずれかの段階において、内部電極24および25にFe、Co等が不純物として混入する可能性もあるが、この不純物の混入についても、電気的特性上、問題となることはない。

#### 【0068】

次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

#### 【0069】

##### 【実験例】

### 1. 誘電体セラミックの原料粉末の作製

作製された各試料に係る誘電体セラミックの原料粉末の組成が表1および表2に示されている。

【0070】

【表1】

|      | 第1の $\text{ABO}_3$   | 第2の $\text{ABO}_3$                                    | 第3の $\text{ABO}_3$  | 添加成分  | Ca量<br>[重量部]<br>[モル] |
|------|--|---|---|---|----------------------|
| 実施例1 | $20(\text{Ba}_{0.90} \text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$                  | $40(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$   | $40(\text{Ba}_{0.80} \text{Ca}_{0.20})\text{TiO}_3$                                     | $0.5\text{Dy}_2\text{O}_3 / 0.3\text{Y}_2\text{O}_3$<br>$0.5\text{NiO} / 0.2\text{MnO}_2$<br>$1.0\text{BaCO}_3$   | 1.2<br>16            |
| 実施例2 | $50(\text{Ba}_{0.63} \text{Ca}_{0.15} \text{Sr}_{0.02})\text{TiO}_3$ | $50(\text{Ba}_{0.75} \text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$   | —   | $1.3\text{Yb}_2\text{O}_3 / 0.3\text{Cr}_2\text{O}_3$<br>$1.0\text{MgO} / 1.0\text{BaCO}_3$                       | 0.8<br>20            |
| 実施例3 | $40(\text{Ba}_{0.90} \text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$                  | $60(\text{Ba}_{0.85} \text{Ca}_{0.15})\text{TiO}_3$   | —   | $0.8\text{Ho}_2\text{O}_3 / 0.3\text{MnO}_2$<br>$1.5\text{MgO} / 0.5\text{BaCO}_3$                                | 0.5<br>13            |
| 実施例4 | $30(\text{Ba}_{0.92} \text{Ca}_{0.08})\text{TiO}_3$                  | $70(\text{Ba}_{0.88} \text{Ca}_{0.12})\text{TiO}_3$   | —   | $1.0\text{Y}_2\text{O}_3 / 0.2\text{CaCO}_3$<br>$0.5\text{NiO} / 0.2\text{MnO}_2$<br>$1.0\text{BaCO}_3$           | 0.9<br>10.8          |
| 実施例5 |  |   | $100(\text{Ba}_{0.952} \text{Ca}_{0.048})(\text{Ti}_{0.99} \text{Zr}_{0.01})\text{O}_3$ | $0.6\text{Er}_2\text{O}_3 / 0.3\text{Sm}_2\text{O}_3$<br>$1.0\text{CaCO}_3 / 0.5\text{MgO}$<br>$0.5\text{BaCO}_3$ | 0.5<br>5.8           |
| 実施例6 | $30(\text{Ba}_{0.99} \text{Ca}_{0.01})\text{TiO}_3$                  | $20(\text{Ba}_{0.985} \text{Ca}_{0.015})\text{TiO}_3$ | $50(\text{Ba}_{0.965} \text{Ca}_{0.035})\text{TiO}_3$                                   | $0.3\text{Dy}_2\text{O}_3 / 0.8\text{MnO}_2$<br>$1.5\text{MgO} / 1.0\text{BaCO}_3$                                | 0.7<br>2.1           |

【0071】

【表2】

|  | 主成分  |   |                    | 添加成分  |  | 焼結助剤<br>[重量部]<br>[モル] | CaO<br>[モル] |
|--|--|---|--------------------|---|--|-----------------------|-------------|
|  | 第1の $\text{ABO}_3$   | 第2の $\text{ABO}_3$                                  | 第3の $\text{ABO}_3$ |   |  |                       |             |
| 実施例7<br>80( $\text{Ba}_{0.96} \text{Ca}_{0.04}$ ) $\text{TiO}_3$ | $20(\text{Ba}_{0.83} \text{Ca}_{0.07})\text{TiO}_3$                  | —   |                    | 1.2 $\text{Y}_2\text{O}_3$ / 0.1 $\text{CaO}_3$             | 0.5 $\text{MnO}_2$ / 1.0 $\text{BaCO}_3$ | 0.5                   | 4.7         |
| 実施例8<br>20( $\text{Ba}_{0.98} \text{Ca}_{0.01}$ ) $\text{TiO}_3$ | $20(\text{Ba}_{0.92} \text{Ca}_{0.05} \text{Sr}_{0.02})\text{TiO}_3$ | $60(\text{Ba}_{0.90} \text{Ca}_{0.10})\text{TiO}_3$ |                    | 0.8 $\text{Ho}_{2}\text{O}_3$ / 0.2 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.3 $\text{MnO}_2$ / 0.5 $\text{MgO}$    | 0.9                   | 7.2         |
| 実施例9   |  |   |                    | 0.5 $\text{BaCO}_3$   |  |                       |             |
|  |  |   |                    | 0.8 $\text{Ho}_{2}\text{O}_3$ / 0.2 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 1.5 $\text{CaZrO}_3$ / 0.5 $\text{MgO}$  | 0.8                   | 9.5         |
|  |  |   |                    | 0.5 $\text{BaCO}_3$   |  |                       |             |
| 比較例1   |  |   |                    | 0.5 $\text{Dy}_{2}\text{O}_3$ / 0.3 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.5 $\text{NiO}$ / 0.2 $\text{MnO}_2$    | 1.2                   | 22          |
|  |  |   |                    | 1.0 $\text{BaCO}_3$   |  |                       |             |
| 比較例2   |  |   |                    | 0.6 $\text{Er}_{2}\text{O}_3$ / 0.3 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ | 0.5 $\text{MgO}$ / 1.5 $\text{BaCO}_3$   | 0.5                   | 5.8         |
| 比較例3   |  |   |                    | 0.8 $\text{Ho}_{2}\text{O}_3$ / 0.2 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ | 0.3 $\text{MnO}_2$ / 0.5 $\text{MgO}$    | 0.9                   | 0           |
|  |  |   |                    | 0.5 $\text{BaCO}_3$   |  |                       |             |

【0072】

表1および表2において、主成分および添加成分についての係数はモル比を示

している。焼結助剤については、 $ABO_3$  100重量部に対する重量部で示している。また、表1および表2には、原料粉末に含まれるCa量が、主成分( $ABO_3$ ) 100モルに対するモル数で示されている。

#### 【0073】

以下の実施例1～9および比較例1～3の各々に係る誘電体セラミックの原料粉末を作製するにあたり、主成分としての $ABO_3$ において、Aを含む化合物として、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $SrCO_3$ を用意し、Bを含む化合物として、 $TiO_2$ および $ZrO_2$ を用意した。また、焼結助剤として、 $B_2O_3-Li_2O-SiO_2-BaO$ 系の焼結助剤を用意した。

#### 【0074】

##### (実施例1)

主成分としての第1の $ABO_3$ 粉末を得るために、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第1の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、第1の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0075】

また、主成分としての第2の $ABO_3$ 粉末を得るために、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第2の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $ABO_3$ 粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0076】

さらに、主成分としての第3の $ABO_3$ 粉末を得るために、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第3の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $ABO_3$ 粉末の場合と同様の操作を経て、第3の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0077】

次に、上記第1、第2および第3の $ABO_3$ 粉末を、表1の「第1の $ABO_3$

」、「第2の $ABO_3$ 」および「第3の $ABO_3$ 」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表1の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例1に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0078】

#### (実施例2)

主成分としての第1の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第1の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100°Cの温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、第1の $ABO_3$ 粉末を得た。

### 【0079】

また、主成分としての第2の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第2の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $ABO_3$ 粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $ABO_3$ 粉末を得た。

### 【0080】

次に、上記第1および第2の $ABO_3$ 粉末を、表1の「第1の $ABO_3$ 」および「第2の $ABO_3$ 」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表1の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例2に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0081】

#### (実施例3)

主成分としての第1の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第1の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥

した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $\text{ABO}_3$  を合成し、これを粉碎することによって、第1の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0082】

また、主成分としての第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得るため、 $\text{BaCO}_3$  、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表1の「第2の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $\text{ABO}_3$  粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0083】

次に、上記第1および第2の $\text{ABO}_3$  粉末を、表1の「第1の $\text{ABO}_3$ 」および「第2の $\text{ABO}_3$ 」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表1の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例3に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0084】

##### (実施例4)

主成分としての第1の $\text{ABO}_3$  粉末を得るため、 $\text{BaCO}_3$  、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表1の「第1の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $\text{ABO}_3$  を合成し、これを粉碎することによって、第1の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0085】

また、主成分としての第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得るため、 $\text{BaCO}_3$  、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表1の「第2の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $\text{ABO}_3$  粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0086】

次に、上記第1および第2の $\text{ABO}_3$  粉末を、表1の「第1の $\text{ABO}_3$ 」およ

び「第2のABO<sub>3</sub>」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表1の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例4に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0087】

(実施例5)

主成分としてのABO<sub>3</sub>粉末を得るため、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびZrO<sub>2</sub>の各粉末を、表1の「主成分」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼してABO<sub>3</sub>を合成し、これを粉碎することによって、ABO<sub>3</sub>粉末を得た。

### 【0088】

次に、上記ABO<sub>3</sub>粉末に、表1の「添加成分」の欄に示すように、CaCO<sub>3</sub>粉末を、表1に示した組成比となるように配合し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、900℃の温度で仮焼し、これを粉碎することによって、変性ABO<sub>3</sub>粉末を得た。

### 【0089】

次に、上記変性ABO<sub>3</sub>粉末に、表1の「添加成分」の欄に示すCaCO<sub>3</sub>以外の添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例5に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0090】

(実施例6)

主成分としての第1のABO<sub>3</sub>粉末を得るため、BaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>の各粉末を、表1の「第1のABO<sub>3</sub>」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼してABO<sub>3</sub>を合成し、これを粉碎することによって、第1のABO<sub>3</sub>粉末を

得た。

#### 【0091】

また、主成分としての第2の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第2の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $ABO_3$ 粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0092】

さらに、主成分としての第3の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表1の「第3の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $ABO_3$ 粉末の場合と同様の操作を経て、第3の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0093】

次に、上記第1、第2および第3の $ABO_3$ 粉末を、表1の「第1の $ABO_3$ 」、「第2の $ABO_3$ 」および「第3の $ABO_3$ 」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表1の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表1の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例6に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0094】

(実施例7)

主成分としての第1の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表2の「第1の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、第1の $ABO_3$ 粉末を得た。

#### 【0095】

また、主成分としての第2の $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表2の「第2の $ABO_3$ 」の欄に示した組成比と

なるように秤量し、第1の $\text{ABO}_3$  粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0096】

次に、上記第1および第2の $\text{ABO}_3$  粉末を、表2の「第1の $\text{ABO}_3$ 」および「第2の $\text{ABO}_3$ 」の各欄に示したモル比をもって混合するとともに、この混合物に、表2の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例7に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0097】

##### (実施例8)

主成分としての第1の $\text{ABO}_3$  粉末を得るために、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表2の「第1の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $\text{ABO}_3$  を合成し、これを粉碎することによって、第1の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0098】

また、主成分としての第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得るために、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表2の「第2の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $\text{ABO}_3$  粉末の場合と同様の操作を経て、第2の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0099】

さらに、主成分としての第3の $\text{ABO}_3$  粉末を得るために、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および $\text{TiO}_2$  の各粉末を、表2の「第3の $\text{ABO}_3$ 」の欄に示した組成比となるように秤量し、第1の $\text{ABO}_3$  粉末の場合と同様の操作を経て、第3の $\text{ABO}_3$  粉末を得た。

#### 【0100】

次に、上記第1、第2および第3の $\text{ABO}_3$  粉末を、表2の「第1の $\text{ABO}_3$ 」、「第2の $\text{ABO}_3$ 」および「第3の $\text{ABO}_3$ 」の各欄に示したモル比をもつ

て混合するとともに、この混合物に、表2の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例8に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0101】

(実施例9)

主成分としての $\text{ABO}_3$ 粉末を得るために、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{TiO}_2$ の各粉末を、表2の「主成分」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $\text{ABO}_3$ を合成し、これを粉碎することによって、 $\text{ABO}_3$ 粉末を得た。

#### 【0102】

次に、上記 $\text{ABO}_3$ 粉末に、表2の「添加成分」の欄に示すように、 $\text{CaZrO}_3$ 粉末を、表2に示した組成比となるように配合し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、900℃の温度で仮焼し、これを粉碎することによって、変性 $\text{ABO}_3$ 粉末を得た。

#### 【0103】

次に、上記変性 $\text{ABO}_3$ 粉末に、表2の「添加成分」の欄に示す $\text{CaZrO}_3$ 以外の添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、実施例9に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

#### 【0104】

(比較例1)

比較例1では、実施例1の場合と同じ組成の誘電体セラミックの原料粉末を、実施例1の場合と異なるCa量および方法によって作製した。

#### 【0105】

主成分としての $\text{ABO}_3$ 粉末を得るために、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ および $\text{TiO}_2$ の各粉末を、表2の「主成分」の欄に示した組成比となるように秤量し、純

水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、 $ABO_3$ 粉末を得た。

### 【0106】

次に、上記 $ABO_3$ 粉末に、表2の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、比較例1に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0107】

#### (比較例2)

比較例2では、実施例5の場合と同じ組成の誘電体セラミックの原料粉末を、実施例5の場合と異なる方法によって作製した。

### 【0108】

主成分としての $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $TiO_2$ および $ZrO_2$ の各粉末を、表2の「主成分」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、 $ABO_3$ 粉末を得た。

### 【0109】

次に、上記 $ABO_3$ 粉末に、表2の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、比較例2に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0110】

#### (比較例3)

比較例3に係る誘電体セラミックの原料粉末は、上記実施例1～9ならびに比較例1および2の場合とは異なり、 $Ca$ を含まないことを特徴としている。

### 【0111】

主成分としての $ABO_3$ 粉末を得るため、 $BaCO_3$ および $TiO_2$ の各粉末を、表2の「主成分」の欄に示した組成比となるように秤量し、純水を加えてボールミルにより24時間湿式混合した後、蒸発乾燥した。次いで、この混合粉末

を、自然雰囲気中において、1100℃の温度で仮焼して $ABO_3$ を合成し、これを粉碎することによって、 $ABO_3$ 粉末を得た。

### 【0112】

次に、上記 $ABO_3$ 粉末に、表2の「添加成分」の欄に示す添加成分を、この欄に示したモル比をもって配合し、かつ、表2の「焼結助剤」の欄に示す重量部をもって焼結助剤を配合し、比較例3に係る誘電体セラミック原料粉末を得た。

### 【0113】

#### 2. 積層セラミックコンデンサの作製

次に、上述の実施例1～9および比較例1～3の各々に係る誘電体セラミック原料粉末に、ポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加え、ボールミルを用いた湿式混合を実施することによって、セラミックスラリーを作製した。

### 【0114】

次に、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によって、焼成後の誘電体セラミック層の厚みが4μmになるような厚みをもってシート状に成形し、矩形のセラミックグリーンシートを得た。

### 【0115】

次に、セラミックグリーンシート上に、ニッケルを主体とする導電性ペーストをスクリーン印刷し、内部電極となるべき導電性ペースト膜を形成した。

### 【0116】

次いで、導電性ペースト膜が引き出されている側が互い違いとなるように、導電性ペースト膜が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層し、生の積層体を得た。

### 【0117】

次に、生の積層体を、窒素雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧 $10^{-9} \sim 10^{-12}$  MPaの $H_2 - N_2 - H_2O$ ガスからなる還元性雰囲気中において、後掲の表3に示す焼成温度にて2時間焼成し、焼結した積層体を得た。

### 【0118】

次いで、積層体の両端面上に、 $B_2O_3 - Li_2O - SiO_2 - BaO$ 系のガラスフリットを含有するとともに銀を導電成分とする導電性ペーストを塗布し、窒素雰囲気中において800℃の温度で焼き付け、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成した。

### 【0119】

このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mmおよび厚さ1.2mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは、4μmであった。また、有効誘電体セラミック層の数は100であり、1層あたりの対向電極面積は2.1mm<sup>2</sup>であった。

### 【0120】

#### 3. 電気的特性の測定

このようにして得られた実施例1～9および比較例1～3に係る積層セラミックコンデンサの各種電気的特性を測定した。

### 【0121】

まず、各積層セラミックコンデンサの室温での誘電率εおよび絶縁抵抗を測定した。この場合、誘電率εは、温度25℃、1kHz、および1V<sub>rms</sub>の条件下で測定した。また、10kV/mmの電界強度の下で絶縁抵抗を測定するため、40Vの直流電圧を2分間印加して、+25℃において絶縁抵抗を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。

### 【0122】

また、温度変化に対する静電容量の変化率を求めた。この温度変化に対する静電容量の変化率については、EIA規格のX8R特性すなわち25℃での静電容量を基準とした-55℃での変化率および150℃での変化率(△C/C<sub>25</sub>)とを評価した。

### 【0123】

また、高温負荷寿命試験を実施した。高温負荷寿命試験は、36個の試料について、温度170℃において、電界強度が15kV/mmになるように60Vの電圧を印加して、その絶縁抵抗の経時変化を求めようとしたものである。なお、高温負荷寿命として、各試料の絶縁抵抗値が200kΩ以下になったときの時間

を寿命時間として、その平均値を求めた。

【0124】

また、3 kV/mmの直流電圧を印加したときの静電容量（すなわち、誘電率）の変化率を、直流電圧を印加しない場合の静電容量を基準として求めた。

【0125】

以上の誘電率 $\epsilon$ 、CR積、温度特性( $\Delta C/C_{25}$ )、平均寿命時間ならびに直流電圧印加時の容量変化率が、表3に示されている。

【0126】

【表3】

|      | 焼成温度<br>[°C] | 誘電率<br>$\epsilon$ | CR積<br>[ΩF] | 温度特性 ( $\Delta C/C_{25}$ ) [%] |       | 平均寿命時間<br>[時間] | 直流電圧印加時の<br>容量変化率 [%] |
|------|--------------|-------------------|-------------|--------------------------------|-------|----------------|-----------------------|
|      |              |                   |             | -55°C                          | 150°C |                |                       |
| 実施例1 | 1140         | 1290              | 5820        | -6.1                           | -14.6 | 280            | -5.8                  |
| 実施例2 | 1160         | 1470              | 6940        | -8.0                           | -11.3 | 148            | -6.6                  |
| 実施例3 | 1180         | 1820              | 5620        | -7.7                           | -6.8  | 315            | -8.9                  |
| 実施例4 | 1180         | 1780              | 6130        | -7.3                           | -8.2  | 214            | -7.6                  |
| 実施例5 | 1200         | 2150              | 5200        | -9.1                           | -13.3 | 185            | -9.9                  |
| 実施例6 | 1220         | 2210              | 5390        | -6.9                           | -14.5 | 150            | -11.0                 |
| 実施例7 | 1220         | 1770              | 5510        | -9.0                           | -11.7 | 253            | -8.6                  |
| 実施例8 | 1180         | 1730              | 6450        | -5.4                           | -9.1  | 268            | -9.1                  |
| 実施例9 | 1160         | 1920              | 7120        | -7.5                           | -12.0 | 323            | -6.7                  |
| 比較例1 | 1160         | 1950              | 1930        | -15.2                          | -7.1  | 9              | -14.3                 |
| 比較例2 | 1200         | 1780              | 3900        | -7.0                           | -19.8 | 180            | -12.7                 |
| 比較例3 | 1250         | 2580              | 3060        | -8.8                           | -22.7 | 22             | -26.4                 |

【0127】

#### 4. 微細構造の調査

実施例1～4および6～8ならびに比較例1および3に係る積層セラミックコンデンサについて、その誘電体セラミック層を構成する誘電体セラミックの微細構造を調査した。より具体的には、次のような調査を行なった。

【0128】

まず、試料としての積層セラミックコンデンサを、内部電極が延びる面に直角に研磨し、誘電体セラミック層を露出させた。次に、誘電体セラミック層の結晶粒子および結晶粒界（三重点を含む。）を透過型電子顕微鏡により観察した。そして、結晶粒子内のCa量分析を行なうため、無作為に10個以上の結晶粒子を選択し、図2に示すように、選択された各々の結晶粒子41の中心点（分析点1）と、結晶粒子41の径に対して表面から5%までの領域の任意の点（分析点6～9）とを含む、9個以上の点を分析点とした。なお、分析に用いる電子線としては、2nmのプローブを用いた。

#### 【0129】

上述のたとえば分析点1～9の各々におけるCaの濃度を、透過型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光法（EDX）により測定し、その平均値を求め、これを結晶粒子内の平均Ca濃度とした。そして、各結晶粒子における平均Ca濃度の、結晶粒子間のばらつきとして、CV値[%]すなわち（標準偏差／平均値）×100を算出した。その結果が、表4の「結晶粒子における平均Ca濃度のCV値」の欄に示されている。

#### 【0130】

また、試料としての積層セラミックコンデンサを破断して熱エッチングした面を走査型電子顕微鏡を用いて写真撮影し、得られた写真から結晶粒子の粒子径を求めた。そして、無作為に10個以上の結晶粒子を選択し、その粒子径の平均値を求め、平均粒子径とした。その結果も、表4の「結晶粒子の平均粒子径」の欄に示されている。

#### 【0131】

【表4】

|      | 結晶粒子における<br>平均Ca濃度のCV値[%] | 結晶粒子の<br>平均粒子径[μm] |
|------|---------------------------|--------------------|
| 実施例1 | 23                        | 0.05               |
| 実施例2 | 37                        | 0.18               |
| 実施例3 | 15                        | 0.54               |
| 実施例4 | 12                        | 0.76               |
| 実施例6 | 5                         | 1.00               |
| 実施例7 | 9                         | 0.38               |
| 実施例8 | 11                        | 0.43               |
| 比較例1 | 4                         | 1.30               |
| 比較例3 | 0                         | 0.78               |

## 【0132】

また、実施例5および9ならびに比較例2に係る積層セラミックコンデンサについては、上述の場合と同様の方法によって、無作為に選択された10個以上の結晶粒子の各々内の複数の分析点でのCa濃度を求め、次いで、この結晶粒子内のCa濃度のばらつき、すなわちCV値を求め、このCV値が5%以上である結晶粒子数の比率を求めた。その結果が、表5の「CV値が5%以上の結晶粒子の割合」の欄に示されている。

## 【0133】

また、これら実施例5および9ならびに比較例2についても、前述した場合と同様の方法により、結晶粒子の平均粒子径を求めた。その結果も、表5に示されている。

## 【0134】

【表5】

|      | CV値が5%以上の<br>結晶粒子の割合[%] | 結晶粒子の<br>平均粒子径[μm] |
|------|-------------------------|--------------------|
| 実施例5 | 10                      | 0.95               |
| 実施例9 | 43                      | 0.65               |
| 比較例2 | 5                       | 0.46               |

**【0135】****5. 総合評価**

実施例1～4および6～8では、表4に示すように、「結晶粒子における平均Ca濃度のCV値」は、いずれも、5%以上であり、Ca量が比較的大きく異なる複数個の結晶粒子が存在していることがわかる。

**【0136】**

また、実施例5および9では、表5に示すように、「CV値が5%以上の結晶粒子の割合」が、10%以上である。

**【0137】**

これら実施例1～9については、いずれも、表3に示すように、「温度特性」がEIA規格のX8R特性を満足し、「CR積」が比較的高く、「平均寿命時間」が比較的長く、それゆえ信頼性に優れ、また、「直流電圧印加時の容量変化率」も小さい。

**【0138】**

これに対して、比較例1では、表4に示すように、「結晶粒子における平均Ca濃度のCV値」が、4%であり、Ca量が比較的大きく異なる複数個の結晶粒子が存在していないことがわかる。その結果、この比較例1では、表3に示すように、「温度特性」がEIA規格のX8R特性を満足せず、「CR積」も1930と比較的小さい値を示し、また、「平均寿命時間」が9時間と短く、十分な信頼性を得ることができない。なお、比較例1では、表2に示すように、「Ca量」が20モルを超えており、このことも、「平均寿命時間」を短くする原因となっているものと推測できる。

**【0139】**

比較例2では、表5に示すように、「CV値が5%以上の結晶粒子の割合」は5%にすぎず、それゆえ、表3に示すように、「温度特性」がEIA規格のX8R特性を満足していない。

**【0140】**

比較例3では、表4に示すように、「結晶粒子における平均Ca濃度のCV値」が0%であり、Ca量の異なる複数個の結晶粒子が存在していないことがわか

る。この比較例3では、表3に示すように、「温度特性」がEIA規格のX8R特性を満足せず、「平均寿命時間」が22時間と短く、それゆえ十分な信頼性が得られず、また、「直流電圧印加時の容量変化率」も-26.4%と大きい値を示している。

#### 【0141】

##### 【発明の効果】

以上のように、この発明に係る誘電体セラミックによれば、結晶粒子内の平均Ca濃度の、結晶粒子間ばらつきが、CV値で表わして5%以上とされたり、結晶粒子内のCa濃度ばらつきがCV値で表わして5%以上である結晶粒子数の比率が、10%以上とされたりしているので、誘電率の温度変化および直流電圧依存性が小さく、CR積が高く、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長く、それゆえ、薄層化しても信頼性に優れたものとすることができる。

#### 【0142】

したがって、この誘電体セラミックを適用して積層セラミックコンデンサを構成すれば、誘電体セラミック層の薄層化による積層セラミックコンデンサの小型化かつ大容量化が可能となる。また、容量温度特性がEIA規格のX8R特性を満足するため、車載用途などの積層セラミックコンデンサのための誘電体セラミックとして好適に用いることができる。

#### 【0143】

この発明に係る誘電体セラミックにおいて、Ca量が、 $\text{ABO}_3$  100モルに対して、20モル以下となるようにされると、Ca成分によるキュリー温度を高温側へシフトさせる効果と、誘電率の温度変化を安定化させる効果と、誘電率の直流電圧依存性やCR積を改善する効果を維持しながら、Ca量が多すぎる場合に遭遇し得る、高温高電圧下において絶縁抵抗の加速寿命が短くなってしまうという不都合を回避することができる。

#### 【0144】

また、この発明に係る誘電体セラミックを構成する結晶粒子の平均粒子径が、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下となるようにされると、積層セラミックコンデンサに備える誘電体セラミック層の薄層化により適切に対応できるようになる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ21を図解的に示す断面図である。

**【図2】**

結晶粒子内のCa濃度の分析において採用される分析点の位置の例を示す、結晶粒子41の図解的拡大図である。

**【符号の説明】**

1～9 分析点

21 積層セラミックコンデンサ

22 積層体

23 誘電体セラミック層

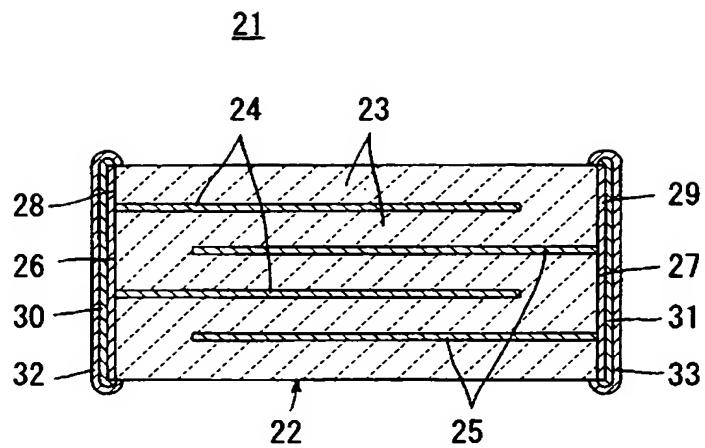
24, 25 内部電極

28, 29 外部電極

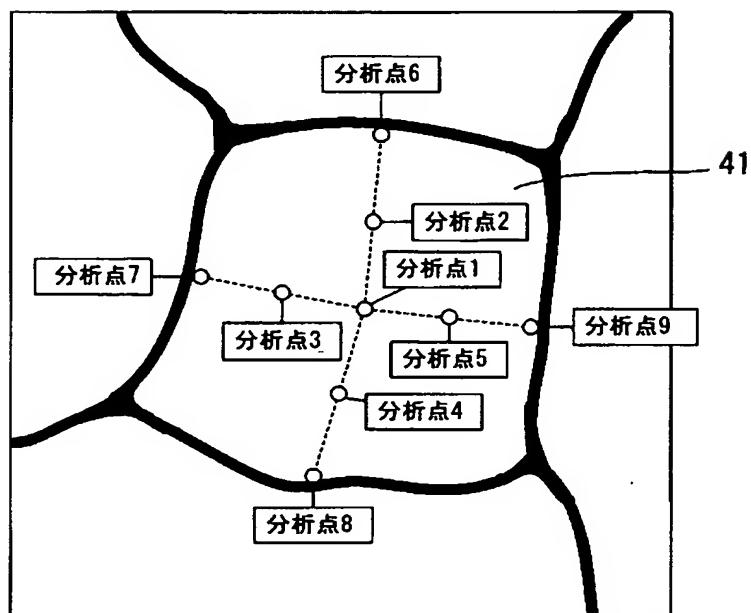
41 結晶粒子

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 還元性雰囲気での焼成によって得られるものであって、これを用いて積層セラミックコンデンサを構成したとき、誘電率の温度変化および直流電圧依存性が小さく、C R 積が高く、高温高電圧下における絶縁抵抗の加速寿命が長い、信頼性に優れた誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 Ba、Ca および Ti を含み、一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト構造を有する主成分と、La および Mn 等の添加成分と焼結助剤とを含有し、結晶粒子が Ca を含有し、結晶粒子内の平均 Ca 濃度の、結晶粒子間のばらつきが、CV 値で 5 % 以上であるか、結晶粒子内の Ca 濃度のばらつきが CV 値で 5 % 以上である結晶粒子数の比率が、10 % 以上である、誘電体セラミック。

【選択図】 なし

特願 2003-002157

出願人履歴情報

識別番号 [00006231]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
氏 名 株式会社村田製作所